

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08183953
PUBLICATION DATE : 16-07-96

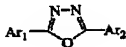
APPLICATION DATE : 27-12-94
APPLICATION NUMBER : 06340308

APPLICANT : CHISSO CORP.;

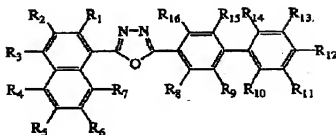
INVENTOR : FURUKAWA KENJI;

INT.CL. : C09K 11/06 H05B 33/10 H05B 33/14

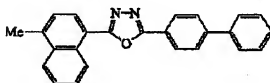
TITLE : ORGANIC ELECTRIC FIELD ELEMENT
USING OXADIAZOLE DERIVATIVE



I



II



III

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the organic electric field light-emitting element high in durability, having a high light emission efficiency, and useful for high efficiency light-emitting elements such as full-color displays by using an oxadiazole derivative having a specific structure.

CONSTITUTION: This electric field light-emitting element comprises an oxadiazole derivative of formula I [Ar₁ is (1-6C alkyl-substituted) biphenyl, (1-6C alkyl- substituted) naphthyl; Ar₂ is (1-6C alkyl-substituted) biphenyl or (1-6C alkyl- substituted) naphthyl different from the Ar₁]. Preferably, an oxadiazole derivative of formula II (R₁-R₁₆ are independently H, 1-6C alkyl), e.g. a derivative of formula III, etc., are used.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183953

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06	Z	9280-4H		
H 0 5 B 33/10				
33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-340308

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000002071

テッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 内田 学

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番2号

(72) 発明者 泉澤 勇昇

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番2号

(72) 発明者 古川 顕治

神奈川県横浜須賀町久里浜1丁目16番7号

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

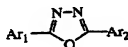
(54) 【発明の名称】 オキサジアゾール誘導体を用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 耐久性が高く、発光効率の高い有機EL素子を提供することを目的とする。

【構成】 化1で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

【化1】



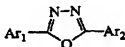
[式中、Ar₁は無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフチル基を示す。Ar₂はAr₁とは異なった、無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフチル基を示す。]

I

【特許請求の範囲】

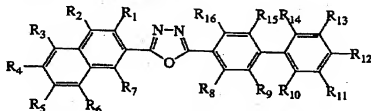
【請求項1】 化1で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

【化1】



【式中、Ar₁は無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフチル基を示す。Ar₂はAr₁とは異なった、無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフチル基を示す。】

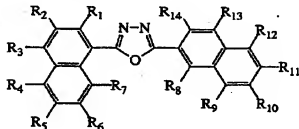
【請求項2】 化2で表されるオキサジアゾール誘導体*



【式中、R₁～R₁₆はそれぞれ独立に水素あるいは炭素数1から6までのアルキル基を示す。】

【請求項4】 化4で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

【化4】



【式中、R₁～R₁₄はそれぞれ独立に水素あるいは炭素数1から6までのアルキル基を示す。】

【請求項5】 請求項1に示されたオキサジアゾール誘導体と正孔輸送材料とを混合した層を有することを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機電界発光（EL）素子に関するもので、詳しくはオキサジアゾール誘導体を用いたEL素子に関するものである。

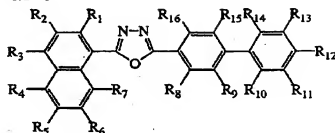
【0002】

【従来の技術】 近年、これまでになく高輝度な平面ディスプレイの候補として有機EL素子が注目され、その研究開発が活発化している。有機EL素子は有機発光層を2つの電極で挟んだ構造であり、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが発光層中で再結合して光を発する。有機EL素子に用いられる有機材料には低

2

* 用いた電界発光素子。

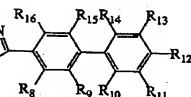
【化2】



【式中、R₁～R₁₆はそれぞれ独立に水素あるいは炭素数1から6までのアルキル基を示す。】

【請求項3】 化3で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

【化3】



分子材料と高分子材料があり、どちらを用いても高輝度のEL素子ができることが知られている。

【0003】 このような有機EL素子には2つのタイプがある。1つは、タン（C. W. Tang）らによって発表された電荷輸送層中に蛍光色素を添加した有機EL素子（ジャーナルオブシアプライドフィジックス（J. Appl. Phys.）, 65, 3610（1989））、もう1つは、蛍光色素を単独で用いた有機EL素子である（例えば、ジャパニーズジャーナルオブシアプライドフィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）, 27, L269（1988）に記載）。後者のEL素子では、蛍光色素が電荷の1つである正孔のみを輸送する正孔輸送層および/あるいは電子のみを輸送する電子輸送層と積層しているような場合に発光効率が向上することが示されている。しかしいずれも実用化するための充分な条件を備えていない。例えば、前者では正孔輸送材料の薄膜状態での物理的な耐久性が乏しく、また、蛍光色素を添加するのに用いた電子輸送性のホスト材料自身が緑色に発光するため、青色の発光を得るのが困難であり、後者では用いた電子輸送材料の耐久性および電荷輸送能が低く、実用上充分な性能が出せないという問題点があった。

【0004】 電子輸送材料の1つとして2-（4-ピフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）が知られている。このPBDを電子輸送層として用いた例として前記の有機EL素子（Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269（1988））がある。しかし、PBDは結晶化を起こしやすいなど、薄膜形成後の安定性に乏しいことが指摘され、オキサジアゾール環を複数持つ化合物が開発された（日本化学会

3

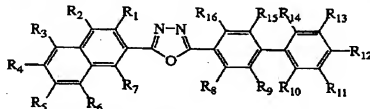
誌, 11, 1540 (1991)、特開平6-145658、特開平6-92947、特開平5-152072、特開平5-202011、特開平6-136359。しかしながら、これらにおいても実用上十分な耐久性を有していなかった。

【0005】一方、結晶化が起こり難く薄膜の安定性を向上させた素子として正孔輸送性ポリマーなどの高分子媒体に発光材料および電子輸送材料を混合させた素子が報告されている(特開平4-212286)。しかしながら、駆動電圧が高く、耐久性の向上も実用上十分でない。この原因として、これまで用いられてきた混合させる電子輸送材料は、正孔輸送性ポリマーに対して溶解度が低く、適量混合させることが困難であり、薄膜形成後、放置すると晶出するといふ問題点に加え、電子輸送能が低く、大量に必要なため膜の安定性が低下するなどの欠点が考えられる。

【0006】有機EL素子に用いられる電子輸送材料の特性としては、同時に用いられる正孔輸送材料あるいはノボよび発光材料と励起錯体や電荷移動錯体等とのコンプレックスを形成しないことが望まれる。加えて、薄膜状態での物理的、化学的安定性が高い必要がある。有機EL素子の電荷輸送層あるいは発光層に用いられる薄膜はアモルファス状態にあるものが多く、この薄膜のガラス転移点が高いとアモルファス状態から徐々に結晶化が進み、均一な状態を保つことができなくなる。結果として、電流が流れにくくなり最後には絶縁破壊を引き起こし素子が崩壊する。さらに、可視領域全般の発光を取り出す必要があるため、電子輸送材料自身の発光が短波長(450nm以下)にある必要がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の問題点を解決する有機EL素子を見いだすべく鋭意検討した結果、本発明のオキサジアゾール誘導体を用いた有機EL素子が耐久性が高く、高発光効率であることを見だし本発明を*



【式中、R₁～R₁₂はそれぞれ独立に水素あるいは炭素数1から6までのアルキル基を示す。】

(4) 化8で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

【化8】

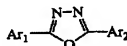
*完成した。すなわち、本発明は耐久性が高く、高発光効率の有機EL素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)～(5)項の各構成を有する。

(1) 化5で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

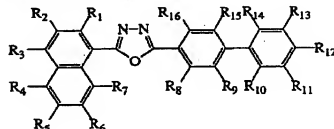
【化5】



【式中、Ar₁は無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフチル基を示す。Ar₂はAr₁とは異なった、無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフチル基を示す。】

(2) 化6で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

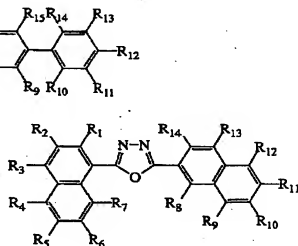
【化6】



【式中、R₁～R₁₆はそれぞれ独立に水素あるいは炭素数1から6までのアルキル基を示す。】

(3) 化7で表されるオキサジアゾール誘導体を用いた電界発光素子。

【化7】



【式中、R₁～R₁₄はそれぞれ独立に水素あるいは炭素数1から6までのアルキル基を示す。】

(5) 前記第1項に示されたオキサジアゾール誘導体

5

と正孔輸送材料とを混合した層を有することを特徴とする電界発光素子。

【0009】本発明の構成と効果につき以下に詳述する。上述した本発明で使用するオキサジアゾール誘導*



〔式中、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立に無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフテル基を示す。〕

この際の溶媒としては、ピリジン、ジメチルホルムアルデヒド (DMF)、ジメチルアニリン、トリエチルアミンなどの塩基性の溶媒を単独で用いるか、または塩基性の試薬の存在下にテトラヒドロフラン (THF)、エー

6

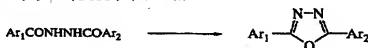
*体は、以下のようにして製造できる。まず、反応式化9に従い、ヒドラジド誘導体を得る。

【化9】

※テルなどのエーテル系、トルエン、キシレンなどの芳香族系、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン系等を用いる。

【0010】次に、反応式化10に従い、分子内環化脱水反応を行うことによりオキサジアゾール誘導体を得ることができる。

【化10】

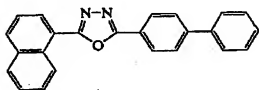


〔式中、 Ar_1 および Ar_2 はそれぞれ独立に無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたピフェニル基、または無置換あるいは炭素数1から6までのアルキル基で置換されたナフテル基を示す。〕

この際の溶媒としては、不活性な溶媒であるなら特に制限はない。好ましいものとしては、トルエン、キシレン等の芳香族系があげられる。上記オキサジアゾール誘導体の具体例としては、下記の化合物を挙げる事ができる。

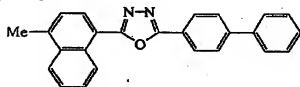
【0011】

【化11】



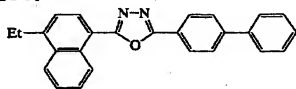
【0012】

【化12】



【0013】

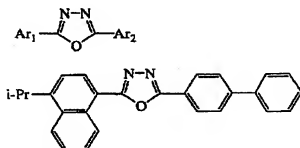
【化13】



【0014】

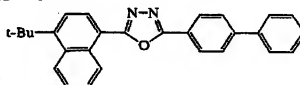
【化14】

20



【0015】

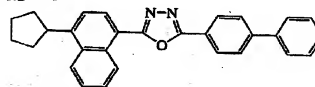
【化15】



30

【0016】

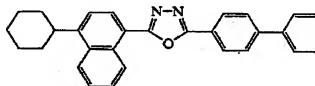
【化16】



40

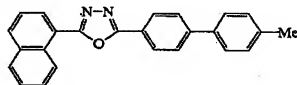
【0017】

【化17】



【0018】

【化18】

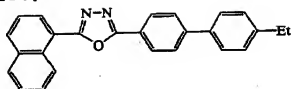


50

【0019】

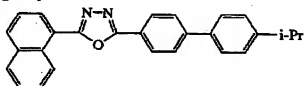
7

[化19]



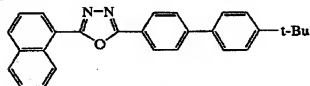
[0020]

[化20]



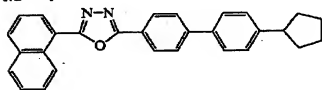
[0021]

[化21]



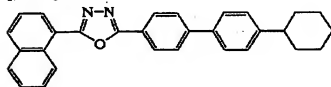
[0022]

[化22]



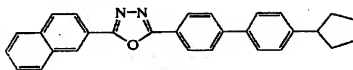
[0023]

[化23]



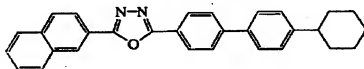
30

*



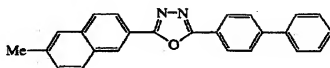
[0029]

※ ※ [化29]



[0030]

[化30]

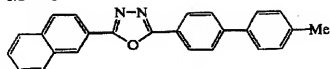


50 [0031]

8

* [0024]

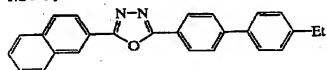
[化24]



[0025]

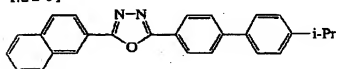
[化25]

10



[0026]

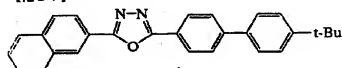
[化26]



[0027]

20

[化27]



[0028]

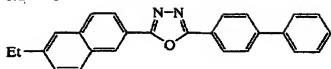
[化28]

(6)

特開平 8-183953

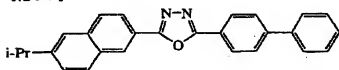
9

【化31】



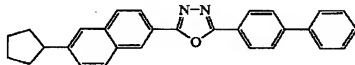
【0032】

【化32】



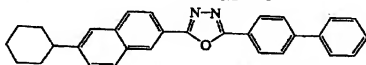
10

*



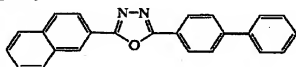
【0035】

※ ※ 【化35】



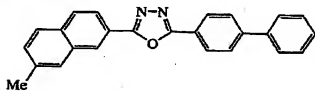
【0036】

【化36】



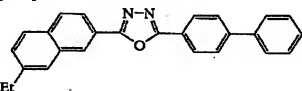
【0037】

【化37】



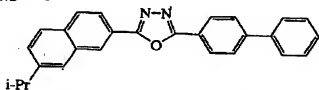
【0038】

【化38】



【0039】

【化39】



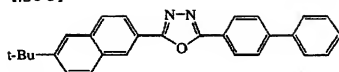
【0040】

【化40】

10

* 【0033】

【化33】



【0034】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

【化34】

30

【0041】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

【化41】

40

【0043】

【化43】

【化43】

【化43】

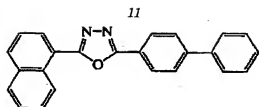
【化43】

【化43】

【化43】

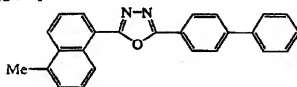
【化43】

(7)



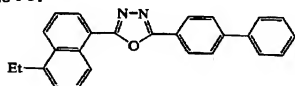
[0044]

[化44]



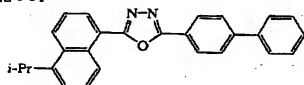
[0045]

[化45]



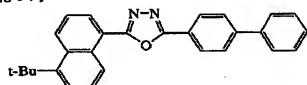
[0046]

[化46]



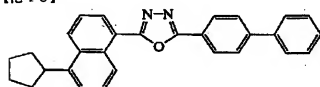
[0047]

[化47]



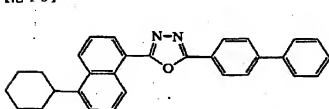
[0048]

[化48]



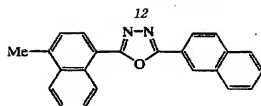
[0049]

[化49]



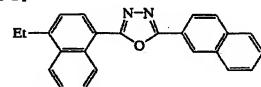
[0050]

[化50]



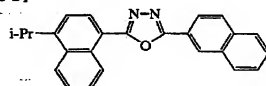
[0051]

[化51]



[0052]

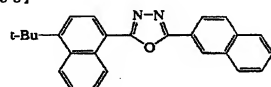
[化52]



20

[0053]

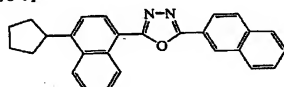
[化53]



[0054]

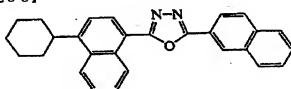
[化54]

30



[0055]

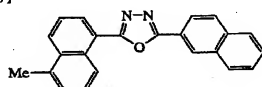
[化55]



40

[0056]

[化56]



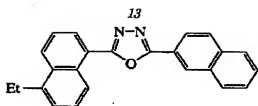
[0057]

[化57]

50

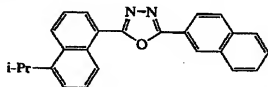
(8)

特開平8-183953



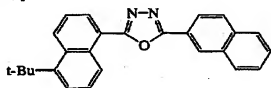
[0058]

[化58]



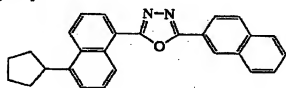
[0059]

[化59]



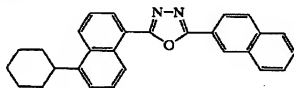
[0060]

[化60]



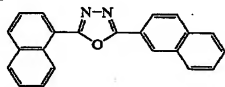
[0061]

[化61]



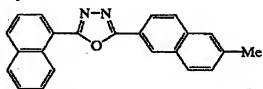
[0062]

[化62]



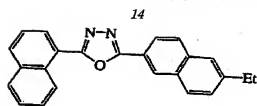
[0063]

[化63]



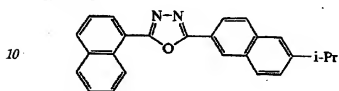
[0064]

[化64]



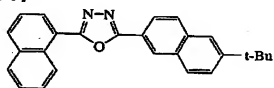
[0065]

[化65]



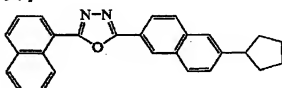
[0066]

[化66]



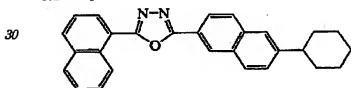
20 [0067]

[化67]



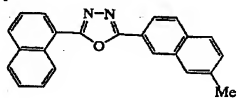
[0068]

[化68]



[0069]

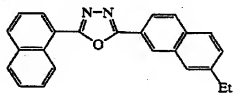
[化69]



40

[0070]

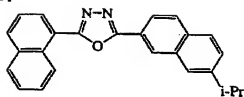
[化70]



50 [0071]

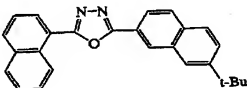
15

【化71】



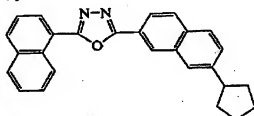
【0072】

【化72】



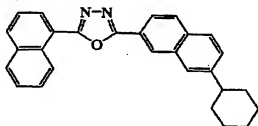
【0073】

【化73】



【0074】

【化74】



【0075】これらのオキサジアゾール誘導体は、正孔輸送材料と励起錯体あるいは電荷移動錯体などを形成し難く、EL素子としたときに発光効率を落とさない利点を有し、EL素子の電子輸送材料として有用である。また、薄膜状態における安定性がPBDに比べ増加しており、単独でも安定な電子輸送層を形成できる。これは、オキサジアゾール誘導体のガラス転移点がPBDにくらべ高いことによる。さらに、オキサジアゾール誘導体は非対称な構造をしているため溶解性が高いので、ポリビニルカルバゾールのような正孔輸送性高分子に混合して使用する場合に好都合である。さらに、これらのオキサジアゾール誘導体は、それ自身強い蛍光を示すのでEL素子の発光材料としても有用である。

【0076】本発明のEL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には一対の電極（陽極と陰極）間に、前記オキサジアゾール誘導体を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔輸送材料、発光材料および電子輸送材料を加える、もしくは別の層として正孔輸送層、発光層等を積層すればよい。構成の具体例としては、陽極／

16

オキサジアゾール誘導体層／陰極、陽極／正孔輸送層／オキサジアゾール誘導体層／陰極、陽極／正孔輸送層／発光層／オキサジアゾール誘導体層／陰極、陽極／正孔輸送材料／発光材料／オキサジアゾール誘導体層／陰極などが挙げられる。また、本発明の素子は、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板に付いては特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、導電性高分子あるいは石英などから成るものを用いることができる。

10 【0077】本発明で使用される各層は、例えば蒸着法、塗布法等の公知の方法によって、薄膜化する事により形成することができる。前記オキサジアゾール誘導体を用いた層は、薄膜状態の安定性が高いために樹脂などの結着剤を必要とせず、蒸着法などにより薄膜化し形成することができるので工業的に有利である。このようにして形成された各層の薄膜の厚みについては特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常2nmないし5000nmの範囲で選定される。

【0078】本発明のEL素子における陽極としては、20 仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO（インジウムスズ酸化物）、 SnO_2 、 ZnO などの誘電性透明材料が挙げられる。上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させて作製することができる。膜厚は、通常10nmないし1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/square以下が好ましい。

30 【0079】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4.3eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合金、リチウム合金、アルミニウム合金、アルミニウム／リチウム混合物、マグネシウム／鋳混合物、インジウムなどが挙げられる。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させて作製することができる。膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/square以下が好ましい。陽極および陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には10%以上の光透過率を有することが望ましい。

【0080】本発明のEL素子の構成は、前記のように各種の態様があるが、正孔輸送層を設けると発光効率が向上する。正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、電界を与えられた2個の電極間に配位されて陽極か

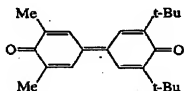
ら正孔が注入された場合、この正孔を適切に発光層へ伝達する化合物であって、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔輸送材料については、前記の好ましい性質を有する物質であれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されている物質や EL 素子の正孔輸送層に使用される公知の物質の中から任意の物質を選択して用いることができる。

【0081】上記正孔輸送材料としては、例えば N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル (TPD)、芳香族第 3 級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-4, 4'-ジアミノビフェニルなどのトリアールアミン誘導体、無金属、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、ポリシランなどがあげられる。

【0082】本発明の EL 素子の電子輸送層に用いられる電子輸送材料については特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いる事ができる。この電子輸送材料の好ましい例としては、化 7 4 などのジフェニルキノン誘導体 (電子写真学会誌、30, 3(1991)などに記載のもの)、あるいは化 7 5、化 7 6 などの化合物 (J. Appl. Phys., 27, 269(1988)などに記載のもの)や、オキサジアゾール誘導体 (前記文献、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988)、アプラインフィジックスレター (Appl. Phys. Lett.), 55, 1489(1989)などに記載のもの)、チオフェン誘導体 (特開平 4-212286 号公報などに記載のもの)、トリアゾール誘導体 (Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993)などに記載のもの)、チアジアゾール誘導体 (第 4 3 回高分子学会予稿集、IIIP 1 a 0 0 7 などに記載のもの)、オキシン誘導体の金属錯体 (電子情報通信学会技術研究報告、92(311), 43(1992)などに記載のもの)、キノキサリン誘導体のポリマー (Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250(1994)などに記載のもの)、フェナントリン誘導体 (第 4 3 回高分子討論会予稿集、14 J 0 7 などに記載のもの)などを挙げることができる。単独もしくは複数を組み合わせて使用することができる。

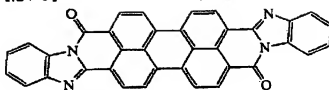
【0083】

【化 7 5】



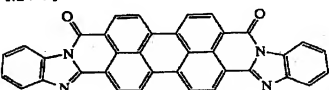
【0084】

【化 7 6】



【0085】

【化 7 7】



【0086】本発明に用いる発光材料には、高分子学会編「高分子機能材料シリーズ」光機能材料、共立出版 (1991)、P236 に記載されているような発光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができる。具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クオターフェニルなどのオリゴフェニル系化合物、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、1, 4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、2, 5-ビス(5-タシャリーブチル-2-ベンズオキサゾリル)チオフェン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 6-ジフェニル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3, 5-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、特開昭 63-264692 号公報記載のオキシン誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料およびペリレン染料、独国特許 2534713 号公報に記載のオキサジン系化合物、第 4 0 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、1146(1993)に記載のスチルベン誘導体および特開平 4-363891 号公報記載のオキサジアゾール系化合物が好ましい。

【0087】本発明の EL 素子の作製方法を、陽極/該オキサジアゾール誘導体層/陰極からなる EL 素子の例によって説明する。まず適当な基板上に、陽極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上にオキサジアゾール誘導体の薄膜を形成させる。薄膜化の方法としては、例えば、浸せき塗工法、スピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得ら

19

れやすく、不純物が混ざり難くかつピンホールが生成しにくいなどの点から蒸着法が好ましい。

【0088】次に、このオキサジアゾール誘導体層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、該オキサジアゾール誘導体層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、 $3\sim 40\text{V}$ 程度の直流電圧を印加すると、発光が透明または半透明の電極側より観測できる。また、交流電圧を印加することによっても発光する。なお印加する交流の波形は任意でよい。

【0089】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

実施例1

$25\text{mm}\times 75\text{mm}\times 1.1\text{mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 50nm の厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販のスピンナー（協栄セミコンダクター（株）製）に固定し、ポリビニルカルバゾール50重量部、化12で表されるオキサジアゾール誘導体50重量部およびクマリン6（Kodak製）1重量部をトルエンに溶解したものを 6000rpm で塗布した。その後、この基板を 10^{-1}Pa の減圧下 50°C にて乾燥後、市販の蒸着装置（真空機工（株）製）の基板ホルダーに固定し、上記発光層の上にアルミニウム製のマスクを設置し、トリス（8-キノリノレート）アルミニウムを電子輸送層として 50nm 蒸着した。蒸着速度は $0.1\sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ であった。

【0090】その後真空槽を $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧してから、グラファイト性のつばから、マグネシウムを $1.2\sim 2.4\text{nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のつばから銀を $0.1\sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 7.0V を印加すると $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $630\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。この素子は、 500 時間駆動後も安定に発光した。

【0091】実施例2

実施例1で用いたオキサジアゾール誘導体を化35で表される化合物に代えた以外は実施例1に準拠して素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 7.9V を印加すると $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $780\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。この素子は、 500 時間駆動後も安定に発光した。

20

【0092】実施例3

実施例1で用いたオキサジアゾール誘導体を化61で表される化合物に代えた以外は実施例1に準拠して素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 8.8V を印加すると $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $670\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。この素子は、 500 時間駆動後も安定に発光した。

【0093】比較例1

実施例1で用いたオキサジアゾール誘導体をPBDに代えて実施例1に準拠して素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 9.0V を印加すると $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $730\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。しかし、この素子は、 10 時間駆動後に非発光部位が生じ、発光輝度が約 $1/10$ に低下した。

【0094】実施例4

実施例1で用いたクマリン6をナイルレッドに代え、実施例1に準拠して素子を作成した。電圧を印加すると電流が流れ赤色の発光が見られた。

実施例5

実施例1で用いたクマリン6をベリレンに代え、実施例1に準拠して素子を作成した。電圧を印加すると電流が流れ青色の発光が見られた。

【0095】実施例6

$25\text{mm}\times 75\text{mm}\times 1.1\text{mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 50nm の厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（真空機工（株）製）の基板ホルダーに固定し、石英製のつばにTPDをいれ、別のつばに1、3-ジ（9-アンズリル）-2-（9-カルバゾリル）メチル-プロパノ（AnCz）をいれ、もう1つのつばに化10で表される化合物を入れて真空槽を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧した。TPD入りのつばを加熱し、膜厚 50nm になるように蒸着した。次に、この上にAnCz入りのつばを加熱して、膜厚 50nm になるように蒸着した。最後に、化10で表される化合物を入れたつばを加熱して膜厚 50nm になるように蒸着した。蒸着速度は $0.1\sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ であった。その後真空槽を $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧してから、グラファイト性のつばから、マグネシウムを $1.2\sim 2.4\text{nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のつばから銀を $0.1\sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を作成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 13V を印加すると $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $3000\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。この素子は、 2 時間駆動後も安定に発光した。

【0096】比較例2

実施例6で用いたオキサジアゾール誘導体をPBDに代

21

えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 16 V を印加すると 50 mA/cm^2 の電流が流れ、 900 cd/m^2 の緑色の発光を得た。この素子は、5 分駆動後に非発光部位が生じ、発光輝度が約 $1/3$ に低下した。

【0097】

【発明の効果】 本発明の EL 素子は、融点およびガラス

22

転移点が高く、正孔輸送材料あるいは発光材料と励起錯体または電荷移動錯体のようなコンプレックスを形成しないオキサジアゾール誘導体を電子輸送材料として用いているので、発光効率が高く、耐久性に富む。これらを用いることにより、フルカラーディスプレイ等の高効率な発光素子が作成できる。